

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-26505

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

A 61 K 6/08

6/00

C 08 G 75/02

識別記号

NTW

庁内整理番号

B-6529-4C

D-6529-4C

8016-4J

④公開 昭和64年(1989)1月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑤4発明の名称 歯科材料用光硬化性組成物

②特 願 昭62-181225

②出 願 昭62(1987)7月22日

⑦発 明 者 竹ノ下 洋一朗

大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑦2発 明 者 吉田 晴雄

大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑦出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑦3代 理 人 弁理士 菊地 精一

外1名

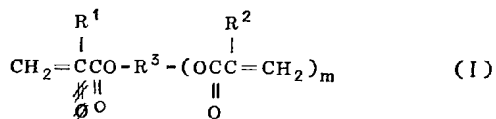
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

歯科材料用光硬化性組成物

## 2. 特許請求の範囲

〔A〕(1)一般式(I)



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同じでも異っていてもよく、 $\text{H}$ または $\text{CH}_3$ 基を示し、 $\text{R}^3$ は炭素数が2~20のOH基を含んでいてもよい置換もしくは無置換の脂肪族多価アルコール残基または置換もしくは無置換のポリアルキレンエーテルポリオール残基を示し、 $m$ は1~2の整数を示す)

で表わされるポリエン化合物(I)

(2)一般式(II)



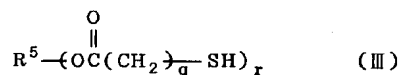
(式中、 $\text{R}^4$ は炭素数が2~10のOH基を含んで

(1)

いてもよい置換もしくは無置換の多価脂肪族炭化水素残基を示し、 $p$ は1~4の整数を示す)

で表わされるポリチオール化合物(III)および/または

(3)一般式(III)



(式中、 $\text{R}^5$ は炭素数が2~20のOH基を含んでいてもよい置換もしくは無置換の脂肪族多価アルコール残基を示し、 $q$ は1~2、 $r$ は1~4の整数を示す)

で表わされるポリチオール化合物(III)とをポリエン化合物(I)のポリチオール化合物(II)および/または(III)に対する官能基当量比が2~10の範囲において、塩基触媒の存在下、予め付加反応させて得られる少なくとも50重量%の液状チオエーテル系重合性モノマーと

〔B〕多くとも50重量%の重合性多官能ビニルモノマー

とからなる歯科材料用光硬化性組成物。

(2)

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、歯科材料用光硬化性組成物に関し、特に歯牙用コンポジットレジン、歯冠用レジン、義歯床用レジン等として用いるのに適切な常温付近における重合硬化性に優れ、硬度、強度に優れた硬化物を与える歯科材料用光硬化性組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、光硬化性組成物を歯牙用コンポジットレジン、歯冠用レジン、義歯床用レジンとして使用する提案が数多くなされているが、これらはいずれも(メタ)アクリル酸エステル等の重合性モノマーおよび光重合開始剤とからなる。例えば特開昭52-101894号公報、特開昭57-82305号公報、特開昭61-44910号公報では、重合性モノマーとしてビスフェノールAのグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルを使用しているが、この重合性モノマーは光、特に紫外線に対する黄変性が大きい。また、この

(3)

(メタ)アクリル酸エステルを使用する方法が、例えば特開昭56-26809号公報、特開昭57-77608号公報等に記載されている。しかしながら、これら脂環族の多官能(メタ)アクリル酸エステルは、高価な上、一般に高融点あるいは高粘度であるため、反応性希釈剤を必要とし単独では使用し難いという問題点を有する。反応性希釈剤の使用は、硬化物の剛性、靱性を低下させるので好ましくない。

また、特開昭60-231605号公報、特開昭57-38791号公報、特開昭57-154114号公報等には、リン酸エステル骨格を有する多官能(メタ)アクリル酸エステルを使用する方法が記載されている。しかしながら、この重合性モノマー単独では、歯質との接着性が発揮されるが、強度、硬度が充分とはいえず、ビスフェノールAのグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル等の重合性モノマーの混合を必要とする。ビスフェノールAのグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル等を混合して使用すると紫外

(5)

重合性モノマーは、高粘度であるため、操作時に気泡のまきこみ等の問題があり、従って脂肪族の低粘度(メタ)アクリル酸エステル等を反応性希釈剤として使用している。しかし、反応性希釈剤の使用により、ビスフェノールAのグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルの硬化物が本来有する高い剛性、靱性を低下させるので好ましくない。

また、芳香族または脂肪族の単官能または多官能イソシアネートを使用し、これとアルコール性水酸基を有する多官能(メタ)アクリル酸エステルと反応させ、ウレタン結合を作ることによって、強度、硬度を向上させる方法が、例えば特開昭55-83706号公報、特開昭61-15807号公報、特開昭61-179215号公報等に記載されている。しかしながら、ウレタン結合は、酸の存在により加水分解を受けやすいため、歯科材料としては使用し難い。その上、芳香族イソシアネートでは黄変しやすく好ましくない。

さらに、重合性モノマーとして脂環族の多官能

(4)

線に対して黄変するという欠点を有する。

脂肪族多官能アルコールの(メタ)アクリル酸エステルは、硬化時の収縮が大きく、歯質への接着性、寸法安定性、硬化時の破損等の問題で劣ることはいうまでもない。

従って、常温付近における硬化性能、歯質への接着性能の他に、硬化物の硬度、強度等の機械的性質が優れていることが要求されているにもかかわらず、十分に満足されていない。

2種類以上の(メタ)アクリル酸エステルモノマーを組み合わせる使用することにより、前記の欠点を改善しようとする試みもなされたが、充分とはいえない。

以上述べたように、従来の歯科材料用光硬化性組成物は、歯牙用コンポジットレジン、歯冠用レジン、義歯床用レジンとして使用される際に、硬化物の硬度および強度等の機械的性能が充分ではなく、これらを改善した歯科材料の出現が求められていた。

また、ポリエチン化合物/ポリチオール化合物を

(6)

ラジカル開始剤あるいは紫外線のごとき、化学的に活性なエネルギー光線によりラジカル重合させて高分子のサルファイド化合物となし、印刷材料、塗料、接着剤、成形材料等とする技術が提案されている（特公昭53-28959号公報および特開昭53-134096号公報）。

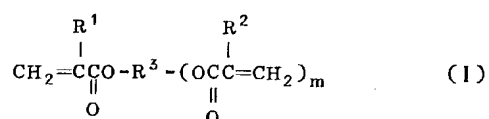
しかしながら、これらの方法は、ポリエンとポリチオール間において、交差結合反応により未反応のエンまたはチオール基を実質的に含有しない網状の分子構造を有する固体ポリチオエーテルを得る技術を開示しているものの、この目的を達成するためには、反応性炭素-炭素不飽和基のチオール基に対するモル比は0.75/1から15/1であり、そのモル比は硬化反応の完了の後に架橋した固体生成物が得られるように各々の個々の組成物中で選ばれるべきであるとしており、本発明のように一般式(I)で示されるポリエン化合物のビニル基の総数と一般式(II)および(III)で示されるポリチオール化合物のチオール基の総数に対する比（以下、官能基当量比という）が2～10の範囲で予

(7)

に至った。

即ち、本発明は、

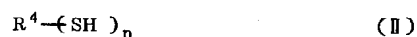
[A] (1) 一般式(I)



（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同じでも異っていてもよく、 $\text{H}$ または $\text{CH}_3$ 基を示し、 $\text{R}^3$ は炭素数が2～20のOH基を含んでいてもよい置換もしくは無置換の脂肪族多価アルコール残基または置換もしくは無置換のポリアルキレンエーテルポリオール残基を示し、 $m$ は1～2の整数を示す）

で表わされるポリエン化合物(I) ,

(2) 一般式(II)



（式中、 $\text{R}^4$ は炭素数が2～10のOH基を含んでいてもよい置換もしくは無置換の多価脂肪族炭化水素残基を示し、 $p$ は1～4の整数を示す）

(9)

め塩基触媒の存在下に付加反応させることによる末端にビニル基を有する液状のチオエーテル系重合性モノマーとする方法については何ら記載していないばかりでなく、特定のポリエン化合物とポリチオール化合物を付加反応させて液状のチオエーテル系重合性モノマーとすることについても、何ら記載されていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、常温付近における重合硬化性に優れ、硬度、強度に優れた歯科材料用光硬化性組成物を提供することにある。

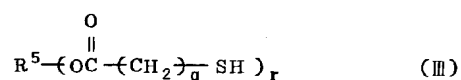
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、従来の歯科材料用光硬化性組成物の欠点を解決するために鋭意検討を行った結果、特定の(A)ポリエン化合物とポリチオール化合物を塩基触媒の存在下、予め付加反応させて得られた分子末端が重合性ビニル基でキャッピングされた液状チオエーテル系重合性モノマーおよび(B)重合性多官能ビニルモノマーからなる組成物が、前記の目的を有効に達成し得ることを見出し、本発明

(8)

で表わされるポリチオール化合物(II)および/または

(3) 一般式(III)



（式中、 $\text{R}^5$ は炭素数が2～20のOH基を含んでいてもよい置換もしくは無置換の脂肪族多価アルコール残基を示し、 $q$ は1～2、 $r$ は1～4の整数を示す）

で表わされるポリチオール化合物(III)とをポリエン化合物(I)のポリチオール化合物(II)および/または(III)に対する官能基当量比が2～10の範囲において、塩基触媒の存在下、予め付加反応させて得られる少なくとも50重量%の液状チオエーテル系モノマーと[B]多くとも50重量%の重合性多官能ビニルモノマーとからなる歯科材料用光硬化性組成物に関する。

本発明において使用される前記一般式(I)で表わされるポリエン化合物(I)としては、口腔内の

(10)

粘膜に対する刺激を最小限とするために、P.I.Iの値が2以下のモノマーを選択するのがよい。また、高沸点で無臭性ないしは臭気の少ないモノマーを選択するのがよい。

ここで、P.I.Iとは、皮膚一次刺激性指数を示し、皮膚刺激性との関係は $P.I.I \leq 2$ ならば低度、 $P.I.I = 3 \sim 6$ ならば中程度、 $P.I.I = 7 \sim 8$ ならば強度の刺激性に対応する。

かかるポリエン化合物(I)の代表例としては、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシプロピル-1,3-ジメタクリレート、1,6-ヘキサンジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートなどをあげることができる。

(11)

の範囲内である。官能基当量比が2より小さいと、化合物の種類および組み合わせによってはしばしばゲル化が起る。一方、官能基当量比が10を越える場合は、ポリエン化合物とポリチオール化合物の付加反応は容易であるものの、生成する液状チオエーテル系重合性モノマーの粘度が低すぎるので液ダレ等を起こす等操作性が悪くなるという欠点がある。

ポリエン化合物(I)とポリチオール化合物(II)および/または(III)との付加反応は、塩基触媒の存在下で行なう。塩基触媒としては、従来公知の塩基性イオン交換樹脂、カリウム、t-ブトキシイド、フォスフィン系化合物、アミン系化合物を使用することが可能であるが、特にフォスフィン系化合物またはアミン系化合物が好ましい。

フォスフィン系化合物の例としては、トリフェニルフォスフィン、トリn-ブチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン等があげられる。また、アミン系化合物の例としては、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ト

(13)

前記一般式(II)で表わされるポリチオール化合物(II)の代表例としては、プロパン-1,2-ジチオール、n-ヘキサン-1,6-ジチオール、エタンジチオール、ネオペンタン-1,3-ジチオール、プロパン-1,3-ジチオール、シクロヘキサン-1,4-ジチオールなどがあげられる。

また、前記一般式(III)で表わされるポリチオール化合物(III)の代表例としては、エチレングリコールジチオグリコレート、ジエチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパンジチオグリコレート、ネオペンチルグリコールテトラチオサリコレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピオネートなどがあげられる。

ポリエン化合物(I)とポリチオール化合物(II)および/または(III)を付加反応させて液状チオエーテル系重合性モノマーを製造するに際し、ポリエン化合物(I)のポリチオール化合物(II)および/または(III)に対する官能基当量比は、2~10

(12)

リメチルアミン、トリエチルアミン、トリ(n-プロピル)アミン、トリ(iso-プロピル)アミン、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(iso-ブチル)アミン、トリ(sec-ブチル)アミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、ジエチルアミン等があげられる。

これらの塩基触媒は、単独でも組合わせて用いても良く、その使用量は使用するポリエン化合物(I)とポリチオール化合物(II)および/または(III)の種類、組合わせおよび使用量により異なるため一概に規定できないが、ポリエン化合物(I)とポリチオール化合物(II)および/または(III)の総量に対して0.01~3重量%,好ましくは0.03~1重量%である。塩基触媒の使用量が0.01重量%未満では、実質的に触媒の作用を果さず、しばしばポリエン化合物(I)のビニル基の単独重合が起る。一方、3重量%を越えて使用しても大量に用いる効果が認められないばかりでなく、重合

(14)

に際し、着色を起すため好ましくない。また、反応後の触媒を除去するにしても、除去剤を多量に必要とすることから却って好ましくない。

付加反応後、塩基触媒の除去を必要とする場合には、公知の吸着、抽出、真空吸引等の方法を次段階の重合に影響しない範囲内で適用することができる。特に、アミン系化合物の除去については、中性、酸性アルミナ、酸性イオン交換樹脂による吸着除去方法を適用することができ、アミン系化合物が低沸点のアミン系化合物の場合、真空吸引による除去方法も利用することができる。

付加反応を行なう際の温度は、ポリエン化合物(I)とポリチオール化合物(II)および/または(III)の組合わせ、配合比、あるいは使用する塩基触媒の種類および量により異なるため一概には規定できないが、通常は0~100℃、好ましくは20~60℃である。付加反応温度が100℃を越えても、使用する塩基触媒の種類および量によってはポリエン化合物(I)のビニル基の単独重合が防止できるものもあるが、しばしばゲル化を起

(15)

状チオエーテル系重合性モノマー単独からなるものであってもよいが、重合性多官能ビニルモノマーと混合して使用してもよい。

重合性多官能ビニルモノマーの例としては、前記のポリエン化合物(I)と同一の化合物、あるいはビス(β-アクリロイルオキシエチル)フタレート、2,2-ビス[4-(β-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(6-(メタ)アクリロイルオキシ-β-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、ジトリメチロールプロパンテトラハイドロフタレートテトラ(メタ)アクリレートなどをあげることができる。

液状チオエーテル系重合性モノマーと重合性多官能ビニルモノマーとの混合割合は、液状チオエーテル系重合性モノマーが少なくとも50重量%、重合性多官能ビニルモノマーが多くとも50重量%からなる。重合性多官能ビニルモノマーの混合割合が50重量%より多い場合は、一般に硬化物の収縮率が大きくなり、歯質との密着性が低下す

(17)

すので好ましくない。一方、0℃以下でも付加反応は進むが、反応速度が遅く、生産上好ましくない。

付加反応に際しては、ポリチオール化合物(II)および/または(III)の自動酸化によるジスルフィドの生成を防ぐために、付加反応は不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

かくして得られる液状チオエーテル系重合性モノマーは、分子末端が重合性ビニル基でキャッピングされた構造を有し、貯蔵安定性に優れている。また、この液状チオエーテル系重合性モノマーは、ポリエン化合物とポリチオール化合物の仕込みモル比によっては未反応のポリエン化合物を含んでいる場合もある。この未反応のポリエン化合物は、必要に応じて除去してもよいし、または除去せずに液状チオエーテル系重合性モノマーとの混合物として使用してもよい。本発明では、これら両者を含めて液状チオエーテル系重合性モノマーという。

本発明の歯科材料用光硬化性組成物は、前記液

(16)

るので好ましくない。

本発明の歯科材料用光硬化性組成物は、それ自身、光硬化性を有するが、硬化を充分なものとするためには一般に使用されている光重合開始剤を適宜添加することができる。光重合開始剤は、熱重合開始剤と併用することができる。また、歯科材料用光硬化性組成物には、必要に応じて充填剤、顔料、X線造影剤等を配合することもできる。

これらの添加剤は、硬化物の光照射前後での硬化および着色(および外観)等に悪影響を及ぼさない範囲の種類、量であればよく、特に限定されない。光重合開始剤としては、例えばカンファーキノン、ベンジル、ベンジルジメチルケタールのごときα-ジケトン類、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテルのごときベンゾイン類、ジフェニルジサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイドのごときジサルファイド類、チオキサントン、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノンのごときベンゾフェノン類などを用いることができる。これらの光重合開始剤の効率を向上させ

(18)

るため、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどの3級アミンを併用してもよい。

熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジーターシャリーブチルパーオキサイド等の過酸化物、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル等のアゾ化合物等を用いることができる。さらに、過酸化ベンゾイルおよび芳香族第3級アミンのような常温硬化型の重合開始剤系も併用することができる。

充填剤としては、例えばポリメチルメタクリレート等の有機充填剤、ガラス粉末、ガラスフレーク、無水シリカ、水和シリカ、微粉シリカ、アルミナ、リン酸カルシウム、ケイ砂、石英、タルク等の無機充填剤を用いることができる。顔料としては、イエロー、ブラウン、グレー、ピンクの中から歯質との色調と整合性のある顔料が用いられる。

X線造影剤としては各種の不溶性バリウム塩を用いることができる。

(19)

## (4) 稠度 (mm)

ペースト 0.5 g に 1 kg の荷重を 5 分間かけた時の広がり直径の大きさ (mm) で評価した。

## (5) 着色

紫外線を照射する前後で、目視で着色の見られたものを×、着色が見られなかったものを○とした。

## (6) チオール基の分析

A: 滴定法 (Volhard 法)

液状チオエーテル系重合性モノマーサンプル 1~2 g に、トルエン 10 ml、エタノール 10 ml を加えて溶解させ、これに 0.1N-AgNO<sub>3</sub> 10 ml を添加し、鉄ミョウバン指示薬を加えて、0.025N-NH<sub>4</sub>SCN で過剰 AgNO<sub>3</sub> を逆滴定し、チオール基残存量を分析する。これより、仕込みからのチオール基相対減少率 (反応率) を算出した。

B: ラマン分光法

ゲル化したサンプルは、ラマン分光法 (装

(21)

本発明の歯科材料用光硬化性組成物を硬化させるために使用する光源は、組成物の用途により異なるが、一般には可視光線ランプ、低圧、高圧または超高圧の水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、アーク灯等が使用される。本発明において照射する活性エネルギー光線の照射量や照射速度は、硬化物の着色や外観等を考慮して適宜最適条件を決定する。

## 〔実施例〕

次に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、硬化物および液状チオエーテル系重合性モノマーは、以下の試験方法により評価した。

## (1) 圧縮強度、引張強度、曲げ強度およびたわみ

JIS K 6911 の方法に準じた。

## (2) ヌープ硬度

JIS Z 2251 の方法に準じた。

## (3) 硬化深度

4 mmφ の金型にペーストを充填し、上から可視光線を 40 秒間照射し、表面から硬化した長さ (mm) を測定した。

(20)

置：日本分光製 (R-800 型) に従って分析する。1570 cm<sup>-1</sup> におけるチオール基の吸収の 1730 cm<sup>-1</sup> のカルボニル基の吸収に対する比のモノマー状態からの相対減少率から、チオール基の反応率を算出した。

## (7) ビニル基の分析

ゲル化が起こらなかったものは、<sup>1</sup>H-NMR (装置：日立製、R-24B 型) から、ゲル化したものはラマン分光法に従って、1620 cm<sup>-1</sup> 付近のビニル基の吸収の 1730 cm<sup>-1</sup> 付近のカルボニル基の吸収に対する比のモノマー状態からの相対減少率から、ビニル基の反応率を算出した。

(8)

## 貯蔵安定性

液状チオエーテル系重合性モノマーを 40℃ で空気中に静置保存したときに、ゲルが発生するまでの時間が 20 時間以上の場合のものを◎、10~20 時間の場合のものを○、1~10 時間の場合のものを△、1 時間以下の場合のものを×とした。

(22)

## 製造例 1

攪拌機，滴下ロート付の2ℓ-セパラブルフラスコに、室温でジエチレングリコールジメタクリレート700gを仕込んだ後、ジエチルアミン1gを攪拌下に添加し、溶解した。次いで、これにエチレングリコールジチオグリコレート300gを30分かけて滴下した。発熱が止むまで室温下で攪拌し、発熱が止んだ後、40℃で10時間攪拌した。反応終了後、強塩基吸着用無機吸着剤（協和化学工業特製，キョーワード700SL）を50g添加してジエチルアミンを除去した。吸着剤を分別し、液状の重合性モノマー混合物を得た。

この液状の重合性モノマー混合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルデータが次のように得られた。

<sup>1</sup>H-NMR：

1.2～1.35（m，メタクリロイルのβ-メチレンがチオールに付加した場合のα-メチルプロトン），1.9～2.03（d，メタクリロイルのα-メチルプロトン），2.5～3.1（m，メタクリロイルのβ-メチレンがチオールに付加した場合

(23)

## 製造例 2～8

ポリエン化合物、ポリチオール化合物、塩基触媒、付加反応温度および付加反応時間を表1に示した条件とした以外は、製造例1と同様の操作で付加反応を行った。その結果を表1中に示した。

これらの結果は、全て実質的にポリチオエーテル骨格の重合性モノマー混合物を得たことを示唆していた。

## 参考例 1～3

表1に示した条件とした以外は、製造例1と同様に付加反応を行った。

のα-メチルの隣のメチレンプロトンおよびβ-メチレンプロトン）、3.23～3.33（エチレングリコールジチオグリコレートのチオールの隣のメチレンプロトン）、3.5～4.5（ジエチレングリコールジメタクリレートおよびエチレングリコールジチオグリコレートのエトキシのプロトン）、5.5～6.2（メタクリロイルのβ-メチレンプロトン）。

ラマンスペクトル：

1570 $\text{cm}^{-1}$ のチオールの吸収が消失した。

また、<sup>1</sup>H-NMRの積分曲線からメタクリロイル由来のビニル基の反応率は66.6%で、チオール基が100%反応したとした場合の理論反応率66.0%とよく一致した。さらに、液状の重合性モノマー中のチオール基を滴定法（Volhard法）により求めたところ、チオール基の反応率が99.0%であり、実質的に残留チオール基がゼロであった。

以上の結果より、ポリチオエーテル骨格の重合性モノマー混合物が得られていることが明らかである。

(24)

(25)

表 1

	ポリエン化合物 (重量部)	ポリオール化合物 (重量部)	官能 基当量比 (-)	触媒 (重量部)	温度 (°C)	時間 (hr)	チオール基 反応率 (%)	貯蔵安定性
製造例 1	DEGDMA 700	EGDTGA 300	2.0	ジエチルアルミン 1	40	3	99.0	○
2	NPGDMA 800	TMPTTGA 200	4.3	ジエチルアルミン 1	40	4	99.2	○
3	2HPDMA 900	PETTGA 100	8.5	ジエチルアルミン 2	40	3	99.3	○
4	TMPTMA 900	EGDTGA 100	8.4	ジエチルメチルアルミン 1	30	2.5	99.5	○
5	DEGDMA 700	DPHTGA 300	2.2	ジエチルメチルアルミン 2	30	3.5	99.0	○
6	TMPTMA 800	EGDTGA 200	3.7	ジエチルメチルアルミン 2	40	2	99.4	○
7	NPGDMA 700	PETTGA 300	2.1	ジエチルメチルアルミン 1	40	3	99.1	○
参考例 1	HDMA 550	TMPTTGA 450	1.1	ジエチルアルミン 1	40	4	99.2 ゲル化	-
2	TMDTMA 500	DPHTGA 500	1.0	ジエチルアルミン 2	20	3	65.0 ゲル化	-
3	DEGDMA 750	TMPTTGA 250	2.8	-	50	8	48.5	×

DEGDMA : ジエチレングリコールジメタクリレート  
 NPGDMA : ネオペンチルグリコールジメタクリレート  
 HDMA : 1,6-ヘキサンジメタクリレート  
 TMPTMA : トリメチロールプロペントリメタクリレート  
~~DPHA : ジペンタエリスリトールヘキササチオグリコレート~~  
 2HPDMA : 2-ヒドロキシプロペンジメタクリレート

<sup>(D)</sup>  
 EGTGA : エチレングリコールジチオグリコレート  
 TMPTTGA : トリメチロールプロペントリチオグリコレート  
 PETTGA : ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート  
 DPHTGA : ジペンタエリスリトールヘキササチオグリコレート

(26)



## 実施例 1

製造例 1 で得られたポリチオエーテル骨格の重合性モノマー混合物 60 重量部に対して、2,2-ビス〔4-( $\gamma$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン 40 重量部を加え、溶解させた後、400 重量部の粒径 0.2~2  $\mu$  のシリカの微粉を加えて、稠度を調整した。これに触媒としてカンファーキノン 0.4 重量部、トリエタノールアミン 0.2 重量部、ベンゾインイソプロピルエーテル 0.2 重量部を配合してペーストを作製した。

このペーストをテフロン製の内径 4 mm, 深さ 3 mm の鋳型に詰め、上面にポリプロピレン製の透明フィルムを当て、可視光線照射器(クルツアー社製, トランスルクス<sup>®</sup>)を用いて可視光線を約 1 分間照射して試験片を作製した。

結果を表 2 に示した。

## 実施例 2~7

製造例 1 で得られたポリチオエーテル骨格の重合性モノマー混合物の代りに、製造例 2~7 で得

(27)

部に対して、2,2-ビス〔4-( $\gamma$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン 60 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に重合させた。その結果を表 2 に示した。

られたそれぞれのポリチオエーテル骨格の重合性モノマー混合物を使用した以外は、実施例 1 と同一の条件下で重合させた。その結果を表 2 に示した。

## 比較例 1~3

2,2-ビス〔4-( $\gamma$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-( $\omega$ -メタクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル〕プロパンおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートを表 2 に示した割合で配合し、溶解させた。これを実施例 1 と同様な条件で処理し試験片を得た。結果を表 2 に示した。

表 2 から明らかなごとく、比較例 1 は特に硬度が低すぎ、比較例 2 は硬化物が脆く、比較例 3 は着色が大きく、しかも稠度が低すぎるため、歯科材料用光硬化性組成物としては使用し得ない。

## 比較例 4

実施例 1 において、製造例 1 で得られたポリチオエーテル骨格の重合性モノマー混合物 40 重量

(28)

表 2

	重合性モノマー 混合物の製造番号	ペーストの 稠 度 (mm)	硬化物の物性				備 考
			硬化深度 (mm)	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	スロープ硬度 (-)	着 色
実施例 1	1	15.0	7.3	3400	520	57.0	○
" 2	2	26.2	7.2	3600	607	58.7	○
" 3	3	32.1	7.5	3700	630	59.2	○
" 4	4	26.9	7.0	3500	550	63.3	○
" 5	5	16.2	8.0	3600	600	57.9	○
" 6	6	23.8	7.0	3500	540	59.4	○
" 7	7	20.0	8.2	3750	650	60.2	○
比較例 1	BPE2HPPMA 50 BPEPEGMA 30 TMPTMA 20	26.8	7.0	3200	500	48.4	○
" 2	BPE2HPPMA 10 BPEPEGMA 10 TMPTMA 80	42.2	9.0 (硬化物が 割れた)	3300	460	62.0	○ 硬化物が非常に 脆い
" 3	BPE2HPPMA 40 BPEPEGMA 50 TMPTMA 10	10.2	6.2	3100	510	47.8	×
" 4	1	42	8.0	3000	500	45.0	×

BPE2HPPMA : 2,2-ビス[4-(7-メタアクリロイルオキシ-β-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン  
 BPEPEGMA : 2,2-ビス[4-(ω-メタアクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル]プロパン  
 TMPTMA : トリメチロールプロパントリメタアクリレート

(30)

## 実施例 8

製造例 3 で得られた重合性モノマー混合物 100 重量部に対して、ポリメチルメタアクリレート（分子量 1 万）20 重量部，アエロジル（日本アエロジル（株）製，アエロジル RM-50）70 重量部を配合し、稠度をほぼ一定にした。次いでこれに触媒としてベンゾフェノン 0.1 重量部，着色安定剤としてトリ n-オクチルフォスファイト 0.05 重量部を配合してペーストを得た。

このペーストをテフロン製の鋳型に詰め、上面にポリプロピレン製の透明フィルムを当て、20 W のケミカルランプによって紫外線を 2 時間照射して試験片を作製した。結果を表 3 に示した。

## 実施例 9 ～ 11

製造例 4，5 および 6 で得られた重合性モノマー混合物を使用した以外は、実施例 8 と同一の条件下で重合させた。得られた硬化物の物性値を表 3 に示した。

## 比較例 5 ～ 6

表 3 の条件とした以外は、実施例 8 と同一の条

件下で重合させた。得られた硬化物の物性値を表 3 に示した。

比較例 5 は硬度が低く、比較例 6 は着色のため、歯冠用コンポジットレジンとして使用し難い。

(31)

(32)

表 3

	重合性モノマー混合物 の製造番号	ペーストの稠度 (mm)	硬化物の物性			
			曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	たわみ (mm)	ヌーブ硬度 (-)	着 色
実施例 8	製造例 3	16.3	580	1.00	26.1	○
9	4	15.5	620	1.03	23.4	○
10	5	12.2	660	0.99	27.3	○
11	6	15.2	620	1.02	28.4	○
比較例 5	参考例 1	16.0	570	1.01	20.0	○
6	3	15.2	520	1.02	21.2	×

(33)

以上の実施例 1 ～ 7 から、本発明の歯科材料用光硬化性組成物は、歯牙用コンポジットレジンあるいは歯冠用コンポジットレジンとして好適であり、また実施例 8 ～ 11 から、本発明の組成物は義歯床用レジンとして好適であることが明白である。

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の歯科材料用光硬化性組成物は、常温付近における重合硬化性に優れ、硬度、強度に優れており、前記した従来の歯科材料用光硬化性組成物の問題点を解決したものである。

特 許 出 願 人    昭 和 電 工 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士    菊    地    精    一

(ほか1名)

(34)